

PCT/JP03/08777

PCT-100703

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

(10596)	
REC'D	01 AUG 2003
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年11月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-321351

[ST.10/C]:

[JP2002-321351]

出 願 人

Applicant(s):

住友電気工業株式会社

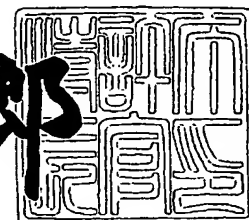
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035007

【書類名】 特許願

【整理番号】 102I0357

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 39/00  
C02F 1/32  
H01L 31/0352

【発明の名称】 多孔質半導体発光デバイスとその製造方法

【請求項の数】 20

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内  
【氏名】 河合 千尋

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内  
【氏名】 龍見 雅美

【特許出願人】  
【識別番号】 000002130  
【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100116713  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】  
【識別番号】 100094709  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】  
【識別番号】 100117145

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 純

【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 165251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107279

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質半導体発光デバイスとその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 連通孔を有する多孔質基材と該多孔質基材の表面に形成された多孔質半導体発光層とを備えた多孔質半導体発光デバイスであって、該多孔質半導体発光層がエレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンスまたはフォトルミネッセンスによる発光機能を有する半導体粒子を多孔質基材表面に堆積させることによって形成されたものであることを特徴とする多孔質半導体発光デバイス。

【請求項 2】 前記多孔質半導体発光層に電流注入するための電極を備えたことを特徴とする請求項 1 記載の多孔質半導体発光デバイス。

【請求項 3】 前記多孔質半導体発光層が p 型半導体粒子の堆積層と n 型半導体粒子の堆積層とからなって p n 接合を形成していることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の多孔質半導体発光デバイス。

【請求項 4】 半導体粒子の表面に絶縁層がコーティングされていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

【請求項 5】 多孔質半導体層の表面側及び裏面側に絶縁層が形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

【請求項 6】 半導体粒子の表面が光触媒機能を持つ材料でコーティングされていることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

【請求項 7】 多孔質半導体発光層の半導体材料が波長 4 0 0 n m 以下の紫外線を発光することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

【請求項 8】 半導体粒子が G a N、A l N、G a - A l - N 系混晶、Z n O、Z n S、Z n S e、ダイヤモンドから選ばれた少なくとも一種からなることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

【請求項 9】 半導体粒子のバンドギャップが 3 . 1 e V 以上であることを

特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

【請求項 1 0】 半導体発光層が紫外線発光機能を持つことを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

【請求項 1 1】 貫通孔を持つ多孔質基材とその表面に形成された多孔質半導体層からなる発光デバイスの製造方法であって、少なくとも次の工程を含むことを特徴とする多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

(a) エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンスまたはフォトルミネッセンスによる発光機能を有する半導体粒子の少なくとも一種と多孔質基材とを用意する工程

(b) 半導体粒子の懸濁液を作製する工程

(c) 該懸濁液を多孔質基材でろ過して、多孔質基材表面に半導体粒子からなる堆積層を形成する工程

【請求項 1 2】 前記堆積層に電流注入するための電極を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 1 1 記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

【請求項 1 3】 前記 (c) の工程の後に、堆積層を形成する個々の半導体粒子同士を結合させるための処理を施す工程を含むことを特徴とする請求項 1 1 又は 1 2 記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

【請求項 1 4】 前記処理が加熱処理であることを特徴とする請求項 1 3 記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

【請求項 1 5】 前記処理が半導体粒子同士の接触部に半導体材料を気相析出させる処理であることを特徴とする請求項 1 3 記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

【請求項 1 6】 前記 (a) と (b) の工程の間に、半導体粒子の表面に絶縁層又は光触媒機能を持つ材料をコーティングする工程を含むことを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 5 のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

【請求項 1 7】 前記 (c) の工程の前に、多孔質基材表面に絶縁層をコーティングする工程及び前記 (c) の工程の後に堆積層の表面に絶縁層をコーティングする工程をそれぞれ付加したことを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 5 のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

【請求項 1 8】 前記 (b) の工程において、p 型の半導体粒子の懸濁液と n 型の半導体粒子の懸濁液とをそれぞれを 1 種以上用意し、前記 (c) の工程において、これらの懸濁液を多孔質基材によって交互にろ過し、p n 接合構造の堆積層を形成することを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 7 のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

【請求項 1 9】 半導体粒子の平均粒径が 0. 0 1 ～ 5  $\mu$  m であることを特徴とする請求項 1 1 ～ 1 8 のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

【請求項 2 0】 請求項 1 ～ 1 0 記載の多孔質半導体発光デバイスからなるろ過フィルター。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質半導体、特に紫外線発光機能を持ち、有機物、細菌、ウィルス、その他の有害物質の捕集並びに捕集物の殺菌及び分解を行うための濾過フィルターとして有用な多孔質半導体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、半導体発光デバイスには、短波長を発光する半導体材料・素子が要求されている。特に、バンドギャップが大きい、すなわち大凡の波長が 4 0 0 nm 以下の紫外線を発光する素子は、光触媒の光源や殺菌機能を付与できることから期待されている。

【0 0 0 3】

紫外発光する半導体材料としては Ga N や Al N、Z n O、またはダイヤモンドなどが知られている。これらの材料のバンドギャップとそれに対応する発光波長は、Ga N が 3. 3 9 e V、3 6 6 nm、Al N が 6. 2 e V、2 0 0 nm、Z n O が 3. 3 5 e V、3 7 0 nm、ダイヤモンドが 5. 4 7 e V、2 2 7 nm であり、Al - Ga - N 三元系半導体では、3. 3 ～ 6. 2 e V、2 0 0 - 3 6 6 nm まで可変の値をとる。近年は、これら半導体の発光ダイオードやレーザー

ダイオードへの応用研究、さらには、受光素子（フォトダイオード）への応用研究が盛んに行われている。

## 【 0 0 0 4 】

一般的には、紫外線は約 1 0 0 - 4 0 0 nm 程度の波長を持つ電磁波を意味するが、その波長によって、UV-A (3 2 5 ~ 4 0 0 nm)、UV-B (2 8 0 - 3 2 5 nm)、UV-C (1 0 0 ~ 2 8 0 nm) に大別される。UV-C の内、1 0 0 - 2 0 0 nm の波長は真空紫外線と呼ばれる。これらの内、2 5 4 nm 線はウイルス、細菌等の DNA を直接破壊することから、強力な殺菌作用を持つことが知られており、紫外線ランプに使用されている。1 8 0 - 2 5 4 nm 線は下水の浄化などの水処理に有用である。このほか、光造形には 3 3 3 - 3 6 4 nm 線が、紫外線硬化樹脂の硬化用には 2 0 0 - 4 0 0 nm 線が広く用いられる。現在これらの紫外線は、主として水銀ランプにより発生させている。最近では、環境に有害な水銀を用いない方法として、水銀ランプの代わりに半導体発光ダイオードを利用することが検討され、一部実用化もされている。

## 【 0 0 0 5 】

一方、 $TiO_2$  などを主成分とする光触媒にも紫外線光源が必要である。光触媒は主として  $TiO_2$  微粒子からなり、紫外線を照射することで発生する酸素ラジカルが有機物や汚れを構成する分子に反応して、これを分解するものである。光触媒は、下水浄化、空気清浄機、有害ガスの分解装置などへ適用されている。光触媒作用を発現させるためには、 $TiO_2$  (アナターゼ型) のバンドギャップである 3. 2 e V 以上のエネルギー (3 8 8 nm 以下の波長に相当する) を持つ紫外線を照射する必要がある、ここでもやはり、ブラックライトなどの水銀ランプが使用されている他、半導体発光ダイオードも検討され、一部実用化もされている。

## 【 0 0 0 6 】

ウイルスや細菌、さらには有機物を効率よく殺菌するためには、これらを一旦捕集して、その捕集体に集中して紫外線を照射する必要がある。なぜなら、紫外線は空气中、または液体中で減衰しやすいためである。特に、下水処理などにおける浮遊物が多く存在する液中では紫外線の到達距離が極めて小さく、原液中の

浮遊物を一旦沈殿させたり、濾過膜で濾過したりした後に、紫外線を照射している。また、気体中では、雰囲気を紫外線減衰率の小さい窒素雰囲気にするか、或いは、出力の大きな水銀ランプを使用して到達距離を大きくすることによって対応している。しかし、これらの方法は大きなコストアップに通じるために実用化には大きな問題となっている。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、流体中に含まれる有機物、細菌、ウイルス、その他の有害物質を捕集して、殺菌、分解するための濾過フィルターとして用いることができる発光機能を有する多孔質半導体発光デバイス及びその簡易な製造方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 8 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、殺菌や有機物分解を極めて効率よく行うことに関して鋭意検討した結果、紫外線発光するワイドバンドギャップ半導体材料を多孔質構造にすることにより、発光機能を持つ濾過フィルターとすることができ、これにより上記課題を解決することができることを見い出した。

すなわち、本発明は次の構成を有する。

## 【 0 0 0 9 】

(1) 連通孔を有する多孔質基材と該多孔質基材の表面に形成された多孔質半導体発光層とを備えた多孔質半導体発光デバイスであって、該多孔質半導体発光層がエレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンスまたはフォトルミネッセンスによる発光機能を有する半導体粒子を多孔質基材表面に堆積させることによって形成されたものであることを特徴とする多孔質半導体発光デバイス。

(2) 前記多孔質半導体発光層に電流注入するための電極を備えたことを特徴とする上記(1)記載の多孔質半導体発光デバイス。

(3) 前記多孔質半導体発光層がp型半導体粒子の堆積層とn型半導体粒子の堆積層とからなってpn接合を形成していることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の多孔質半導体発光デバイス。



【0 0 1 0】

(4) 半導体粒子の表面に絶縁層がコーティングされていることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

(5) 多孔質半導体層の表面側及び裏面側に絶縁層が形成されていることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

(6) 半導体粒子の表面が光触媒機能を持つ材料でコーティングされていることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

(7) 多孔質半導体発光層の半導体材料が波長400nm以下の紫外線を発光することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

【0 0 1 1】

(8) 半導体粒子がGa<sub>2</sub>N、Al<sub>2</sub>N、Ga-Al-N系混晶、ZnO、ZnS、ZnSe、ダイヤモンドから選ばれた少なくとも一種からなることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

(9) 半導体粒子のバンドギャップが3.1eV以上であることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

(10) 半導体発光層が紫外線発光機能を持つことを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイス。

【0 0 1 2】

(11) 貫通孔を持つ多孔質基材とその表面に形成された多孔質半導体層からなる発光デバイスの製造方法であって、少なくとも次の工程を含むことを特徴とする多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

(a) エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンスまたはフォトルミネッセンスによる発光機能を有する半導体粒子の少なくとも一種と多孔質基材とを用意する工程

(b) 半導体粒子の懸濁液を作製する工程

(c) 該懸濁液を多孔質基材でろ過して、多孔質基材表面に半導体粒子からなる堆積層を形成する工程

(12) 前記堆積層に電流注入するための電極を形成する工程を含むことを特徴とする上記(11)記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

【0013】

(13) 前記(c)の工程の後に、堆積層を形成する個々の半導体粒子同士を結合させるための処理を施す工程を含むことを特徴とする上記(11)又は(12)記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

(14) 前記処理が加熱処理であることを特徴とする上記(13)記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

(15) 前記処理が半導体粒子同士の接触部に半導体材料を気相析出させる処理であることを特徴とする上記(13)記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

【0014】

(16) 前記(a)と(b)の工程の間に、半導体粒子の表面に絶縁層又は光触媒機能を持つ材料をコーティングする工程を含むことを特徴とする上記(11)～(15)のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

(17) 前記(c)の工程の前に、多孔質基材表面に絶縁層をコーティングする工程及び前記(c)の工程の後に堆積層の表面に絶縁層をコーティングする工程をそれぞれ付加したことを特徴とする上記(11)～(15)のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

(18) 前記(b)の工程において、p型の半導体粒子の懸濁液とn型の半導体粒子の懸濁液とをそれぞれを1種以上用意し、前記(c)の工程において、これらの懸濁液を多孔質基材によって交互にろ過し、pn接合構造の堆積層を形成することを特徴とする上記(11)～(17)のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

(19) 半導体粒子の平均粒径が0.01～5 $\mu$ mであることを特徴とする上記(11)～(18)のいずれかに記載の多孔質半導体発光デバイスの製造方法。

(20) 上記(1)～(10)記載の多孔質半導体発光デバイスからなるろ過フィルター。

【0015】

## 【発明の実施の形態】

図1に本発明品である多孔質半導体発光デバイスの概念構造を示す。本発明品は多孔質基材と多孔質半導体膜とからなる。流体中に浮遊する細菌、有機物を多孔質半導体からなる発光濾過フィルターにより濾過すると、多孔質半導体膜の細孔径よりも大きな細菌、有機物粒子が捕捉される。多孔質半導体膜には電極が形成されており、これに電圧を印加することにより、エレクトロルミネッセンス現象によって発光が生じ、この光の照射により、捕捉された細菌、有機物粒子が殺菌および分解される。

## 【0016】

多孔質半導体膜に電極を通して電圧を印加する替わりに、レーザー光などを照射するとフォトルミネッセンス現象により、また電子線を照射するとカソードルミネッセンス現象によりそれぞれ半導体膜が発光して、同様に殺菌、分解ができる。基材を持たない構造でもよいが、Ga<sub>2</sub>Nやダイヤモンドなどの材料は高価であるので、基材を用いるほうが経済的といえる。

## 【0017】

多孔質半導体膜は、基材の表面に形成してもよいし、基材の内部に形成してもよい。基材の導電性が大きい場合は、基材の裏側に裏面電極を形成すればよい。基材の導電性が小さい場合は、図1と異なり多孔質半導体層と多孔質基材の間に電極を形成してもよい。電極は材料そのものが多孔質であるか、あるいは、材質は緻密で形状が多孔質構造であってもよく、例えば、メッシュ状等にすることが考えられる。

## 【0018】

図1において、粒子1は分解または殺菌の対象となる小さな粒子、粒子2は分解または殺菌の対象ではない比較的大きな粒子を意味する。図1(a)は、ろ過層の細孔径<粒子1<粒子2の関係の時の図で、全ての粒子は多孔質層のフィルター機能により捕捉され、粒子1は紫外線により分解または殺菌されるのである。この場合、基本的には全ての粒子がフィルター機能により物理的に捕捉されるが、例えば図2のように気体の浄化などのために使用した場合、紫外線照射機能がない場合は一旦フィルター表面に捕捉されても再び気体中に放出されてしまっ

て浄化効率が低下する。紫外線照射機能があることにより、フィルター表面、あるいはその近傍に到達した粒子は全て分解、殺菌される。

#### 【 0 0 1 9 】

一方、図 1 ( b ) は、粒子 2 > ろ過層の細孔径 > 粒子 1 の関係の時の図を示す。大きな粒子 2 のみが多孔質層のフィルター機能により捕捉され、小さな粒子 1 はろ過層および多孔質基材中を透過するが、ろ過層（発光層）を透過中に紫外線により分解または殺菌されるのである。この場合、ろ過層の細孔径が図 1 ( a ) の場合よりも大きくてもよいから、基本的には透過性能の高いフィルターとなる利点がある。

#### 【 0 0 2 0 】

次に、紫外線の波長と機能について記す。多孔質半導体膜が 2 5 4 n m の紫外線を発光する場合には殺菌が可能になる。紫外線は、その波長が短いほど高いエネルギーを持ち、化学結合を直接切断する機能が向上するため、有機物分解に関しては、短波長ほど好ましい。とりわけ 1 8 0 ~ 2 6 0 n m ほどの深紫外線は有機物分解には最適である。一方、3 0 0 ~ 4 0 0 n m 以上の紫外線には、化学結合を直接切断する機能は小さいが、この場合は、多孔質半導体膜に  $TiO_2$  光触媒粒子をコーティングすることにより分解が可能になる。すなわち、 $TiO_2$  がこの紫外線を吸収して励起されて活性酸素ラジカルを発生し、これが有機物と反応して分解する。

#### 【 0 0 2 1 】

このような機能を発現するためには、対応する波長を発光する半導体材料を選択する必要がある。前記したように、各半導体材料の発光波長は、ダイヤモンドが 2 2 7 n m、Ga N が 3 6 6 n m、Al N が 2 0 0 n m、Zn O が 3 7 0 n m 程度であり、Al - Ga - N 三元系半導体では、2 0 0 ~ 3 6 6 n m まで可変の値となる。実際はこれらの材料に不純物元素が添加されているので、基本的には発光波長はやや長波長側へシフトするが、周知の不純物量制御により、目的とする波長を発光する多孔質半導体膜とすることができる。多孔質半導体膜には、各種不純物元素をドーピングすることにより半導体膜のバンドギャップ以外に、電気抵抗を制御することができる。また、多孔質半導体膜を層状構造にし、p n 接

合を形成すると、発光効率をより高くすることができるのは、通常の発光ダイオードと同じである。

## 【 0 0 2 2 】

ドーブする不純物としては、例えば  $GaN$  では、 $Mg$  を添加すると  $p$  型、 $Si$  を添加すれば  $n$  型となるし、 $B$  を添加すれば、 $GaN$  自体のバンドギャップを大きくすることもできる。

## 【 0 0 2 3 】

次にこのような多孔質半導体膜の製造方法を、 $GaN$  を半導体材料として用いた場合を例として挙げて、図 3 に基づいて説明する。まず、 $GaN$  粉末をアルコール等の液体に分散して懸濁液を調製し、これを多孔体基材で濾過することにより、 $GaN$  の多孔質堆積層（ケーキ層）を多孔体基材表面に形成する。この場合、 $GaN$  粉末の粒径よりも小さな平均細孔径を持つ多孔質基材を選ぶのは当然である。 $pn$  接合構造を形成するためには、図 4 に示すように、 $n$  型粉末のケーキ層を形成した後、続いて  $p$  型粉末のケーキ層を形成すればよい。

## 【 0 0 2 4 】

$pn$  接合構造ではなく、 $GaN$  粉末を単に積層した場合は、電極を通じて交流を流すことにより発光させることができる。 $GaN$  粉末は大気中でも酸化されて表面には酸化膜が形成されているので、 $GaN$  粉末は酸化物絶縁層中に埋め込まれたようになっており、そのため交流電圧が印加されると、 $GaN$  と酸化物層の界面での電荷のやりとり等を経て発光すると言われている。

## 【 0 0 2 5 】

$GaN$  粉末表面に別工程を用いて絶縁層を形成してもよい。絶縁層の材料は  $SiO_2$  でもいいし、 $Ga_2O_3$  などの  $Ga$  の酸化物でもよい。 $Ga$  の酸化物は、 $GaN$  粉末を大気中で加熱するだけで形成できるので簡易である。また、絶縁層は  $TiO_2$  などの光触媒機能を持つ物質でもよい。この場合、半導体粒子から発生した紫外線が直接光触媒を励起することができるので大変効率がよい。光触媒層の厚さは  $1\ \mu m$  以下が好ましいが、光触媒粒子の粒径が小さくなればこの限りではない場合もある。これらの絶縁層のコーティングは、一般的なゾルゲル法や気相法で十分行うことができる。

一方、p n 接合構造が形成された場合は、直流を流すことで発光させることができる。

## 【 0 0 2 6 】

半導体粒子の平均粒径は0. 0 1 ~ 5  $\mu$  m にすることが好ましい。5  $\mu$  m を超えるとケーキ層の機械的強度が小さくなり取り扱いが困難になると同時に、粉末中に多くの結晶欠陥が導入されて半導体のバンド端での発光強度が低下する。0. 0 1  $\mu$  m より小さいとケーキ層の乾燥過程でケーキ層にクラックが入り膜が破壊されやすくなる。クラック発生防止には、懸濁液に微量のバインダー成分を添加するとよい。

半導体層の厚さは1 0  $\mu$  m 以下が好ましい。これを超えると、電流注入で発光させる場合の電圧を高くする必要があり好ましくない。半導体層の厚さは薄いほうが好ましいが、半導体粒子の粒径以下にはできないのは当然である。

## 【 0 0 2 7 】

このようなケーキ層を形成しただけの段階では、G a N 粉末同士は接触しているに過ぎないため、電極形成後、電流注入しても発光強度はそれほど高くない。発光強度を上げるためには、ケーキ層形成後の試料を通常のG a N 膜のコーティング炉内に設置して、G a N 粒子の隙間を適度に埋めるくらいの処理を行うのが好ましい。このような処理の方法としては、例えば以下の方法がある。

## 【 0 0 2 8 】

炉内にケーキ層を形成した多孔体基材を設置し、基板を6 0 0  $^{\circ}$  C 程度に保持した状態にする。炉内の別の場所に設置した液体G a を8 5 0  $^{\circ}$  C 程度に加熱した状態で、H C l ガスとキャリアガスであるH<sub>2</sub> ガスとを導入することにより、G a C l<sub>3</sub> ガスが発生し、これが基材上に搬送されて、別口から導入されたN H<sub>3</sub> ガスと反応して、多孔体基材上に形成されたG a N 粒子をネッキングさせてG a N 多孔質膜が生成する。このような処理により、強固なG a N の骨格が形成されるため、注入した電流は大きなロスを伴うことなく発光に寄与することが可能となる。

## 【 0 0 2 9 】

多孔質半導体膜を担持する多孔体基材には、紫外線耐性があり、かつ半導体膜

を形成するためにある程度の耐熱性が必要であることから、セラミックスまたは金属材料であることが望ましい。金属、またはSiC、GaNなどの導電性セラミックスを基材とすると、これが同時に電極となるので発光素子を作製するときに都合がよい。多孔体基材の平均細孔径は、0.01～1000 $\mu$ mが好ましい。これ未満では、濾過時の圧力損失が大きくなり透過性能が低下し、これを超えると、多孔質半導体膜の形成が困難になる。

## 【0030】

このようなフィルターを用いることにより、従来、濾過膜と発光源が必要であったシステムが1つの製品で事足りることになり、大幅なコスト減はもちろん、設備スペース減、工程減にも通じる。また、半導体発光ダイオードは熱の発生が少ないので、濾過液の温度上昇による変質も抑制できる。

## 【0031】

## 【実施例】

以下に、本発明の実施例を挙げて本発明をより詳細説明するが、本発明は以下の具体例に限定されるものではない。

## 【0032】

## 【実施例1】

以下のようにして実施例1の多孔質半導体発光デバイスを作製し、得られたデバイスについて評価を行った。

## 【0033】

## &lt;デバイスの作製&gt;

## (1) 工程1

多孔質基材として、SiC多孔体（直径25mm、厚さ1mm）を用いた。気孔率は50%、平均細孔径は2 $\mu$ mであった。

## 【0034】

## (2) 工程2

平均粒径が3 $\mu$ mの純度99.999%のGaN粉末をサファイヤルツボに入れ、温度950℃、真空中（真空度は $10^{-4}$ Pa）で0又は2hr熱処理した。

熱処理した GaN 粉末をチタンのイソプロポキシド ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) のエタノール溶液 (濃度 10%) に分散させ、その後懸濁液から粉末のみを回収、乾燥させた後、大気中、500℃で 1 hr 熱処理して、GaN 粉末表面に多孔質  $\text{TiO}_2$  膜を 0.8  $\mu\text{m}$  コーティングした。

$\text{TiO}_2$  をコーティングした所定量の GaN 粉末とこれに対して 2 wt % の有機バインダー (メチルセルロース) をエタノール中に分散させて懸濁液とした (濃度 300 ppm)。

【0035】

### (3) 工程 3

工程 2 の懸濁液を工程 1 の多孔質基材でろ過して多孔質 GaN 層を 2  $\mu\text{m}$  コーティングした。ろ過条件は、ろ過前後の差圧を 0.1 MPa とした。その後、室温で乾燥させ、さらに大気中、温度 450℃で熱処理した。

【0036】

### (4) 工程 4

多孔質基材裏面と GaN 層表面にメッシュ状 Au をスパッタリング法でコーティングして電極とした。

【0037】

## <デバイス評価>

### (1) エレクトロルミネッセンス性の評価

作製したデバイスに電流注入してエレクトロルミネッセンス測定を行った。電流注入は、電圧 80 V の交流を印加して行った。

図 5 に測定結果を示す。工程 2 で熱処理しない場合 (図 5 (a))、ブロードな強度となったが、熱処理をした場合 (図 5 (b)) は、GaN のバンド端発光のみが見られた。この理由は、熱処理により結晶性が向上したためと考えられる。

【0038】

### (2) 有害物除去性能の評価

図 2 に示す装置を用いて、 $\text{NO}_2$  ガスを容積 10 リットルの空気ボンベ中に噴霧し、濃度 50 ppm のガスとした。電圧を印加しながら、あるいは印加なしで



、試料の半導体層側からガスを供給して2 h r 循環濾過した。2 h r 後のタンク中の $\text{NO}_2$ 濃度を測定した。

熱処理しない場合、2 h r 後の $\text{NO}_2$ 濃度は25 p p mとなった。熱処理した場合、 $\text{NO}_2$ 濃度はほぼゼロで完全に分解されていた。これは、多孔質半導体層を $\text{NO}_2$ ガスが透過する際、紫外線で励起された光触媒により分解されたためと考えられる。熱処理するとバンド端での発光強度が高いため、 $\text{NO}_2$ ガスはほぼ完全に分解され则认为られる。

一方、電圧を印加しないで循環濾過した場合は、2 h r 後の $\text{NO}_2$ 濃度は50 p p mと変わらなかった。

【0039】

#### 〔実施例2〕

以下のようにして実施例2の多孔質半導体発光デバイスを作製し、得られたデバイスについて評価を行った。

【0040】

#### <デバイスの作製>

##### (1) 工程1

多孔質基材として、SiC多孔体（直径25 mm、厚さ1 mm）を用いた。気孔率は50%、平均細孔径は2  $\mu$  mであった。

【0041】

##### (2) 工程2

平均粒径が3  $\mu$  mのn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>粉末をサファイヤルツボに入れ、温度900℃、真空中（真空度は $10^{-4}$  Pa）で2 h r 熱処理した。所定量Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>粉末とこれに対して2 wt %の有機バインダー（メチルセルロース）をエタノール中に分散させて懸濁液Aとした（濃度300 p p m）。

次に、平均粒径が3  $\mu$  mのp型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>粉末をサファイヤルツボに入れ、温度900℃、真空中（真空度は $10^{-4}$  Pa）で2 h r 熱処理した。所定量のGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>粉末とこれに対して2 wt %の有機バインダー（メチルセルロース）をエタノール中に分散させて懸濁液Bとした（濃度300 p p m）。

【0042】

## (3) 工程 3

工程 2 の懸濁液 A を工程 1 の多孔質基材でろ過して n 型多孔質 G a N 層を  $1\ \mu\text{m}$  コーティングした。ろ過条件は、ろ過前後の差圧を  $0.1\ \text{MPa}$  とした。

続いて、工程 2 の懸濁液 B をろ過して p 型多孔質 G a N 層を  $1\ \mu\text{m}$  コーティングした。

ろ過条件は、共に、ろ過前後の差圧が  $0.1\ \text{MPa}$  とした。

【0043】

## (4) 工程 4

チタンのアルコキシド試薬であるチタンイソプロポキシド  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  をエタノールに溶解させて溶液を調製した。工程 3 の試料をこの溶液に浸した後、大気中、温度  $500^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱して G a N 粉末表面に  $\text{TiO}_2$  をコーティングした。

【0044】

## (5) 工程 5

多孔質基材裏面と G a N 層表面にメッシュ状 A u をスパッタリング法でコーティングして電極とした。

【0045】

## &lt;デバイス評価&gt;

## (1) エレクトロルミネッセンス性の評価

作製したデバイスに電流注入してエレクトロルミネッセンス測定を行った。電流注入は、電圧  $20\ \text{V}$  の直流を印加して行った。

図 6 に測定結果を示す。図中には、実施例 1 の  $2\ \text{hr}$  熱処理後の結果を併せて示した。G a N のバンド端発光のみが見られたのは実施例 1 と同じであったが、発光強度は大きく向上した。この理由は、p n 接合が導入されたためと考えられる。

【0046】

## (2) 有害物除去性能の評価

図 2 に示す装置を用いて、 $\text{SO}_2$  ガスを容積  $10$  リットルの空気ボンベ中に噴霧し、濃度  $500\ \text{ppm}$  のガスとした。電圧を印加しながら、あるいは印加なし

で、試料の半導体層側からガスを供給して2 h r 循環濾過した。2 h r 後のタンク中の $\text{SO}_2$ 濃度を測定した。実施例1の2 h r 熱処理した試料についても同様に測定した。

2 h r 後の $\text{SO}_2$ 濃度はゼロとなり完全に分解されていた。これは、多孔質半導体層を $\text{SO}_2$ ガスが透過する際、紫外線で励起された光触媒により分解されたためと考えられる。実施例1の試料では、 $\text{SO}_2$ 濃度は320 p p mまでしか低下しなかった。この理由は、実施例2のものはp n接合により高輝度発光したためと考えられる。

一方、電圧を印加しないで循環濾過した場合は、2 h r 後の $\text{SO}_2$ 濃度は500 p p mと変わらなかった。

【0047】

#### 〔実施例3〕

以下のようにして実施例3の多孔質半導体発光デバイスを作製し、得られたデバイスについて評価を行った。

【0048】

#### <デバイス作成>

##### (1) 工程1

多孔質基材として、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 多孔体（直径25 mm、厚さ1 mm）を用いた。気孔率は50%、平均細孔径は1  $\mu\text{m}$ であった。多孔質基材の片側表面にメッシュ状のAu電極を0.5  $\mu\text{m}$ 形成した。

【0049】

##### (2) 工程2

平均粒径が1.5  $\mu\text{m}$ のn型AlN粉末をサファイヤルツボに入れ、温度880℃、真空中（真空度は $10^{-4}$  Pa）で2 h r 熱処理した。所定量のAlN粉末とこれに対して2 w t %の有機バインダー（メチルセルロース）をエタノール中に分散させて懸濁液Aとした（濃度300 p p m）。

次に、平均粒径が1.4  $\mu\text{m}$ のp型AlN粉末をサファイヤルツボに入れ、温度880℃、真空中（真空度は $10^{-4}$  Pa）で2 h r 熱処理した。所定量のAlN粉末とこれに対して2 w t %の有機バインダー（メチルセルロース）をエタ

ノール中に分散させて懸濁液 B とした（濃度 3 0 0 p p m）。

【 0 0 5 0 】

（ 3 ） 工 程 3

工程 2 の懸濁液 A を工程 1 の多孔質基材の A u 電極側からろ過して n 型多孔質 A l N 層を 1  $\mu$  m コーティングした。ろ過条件は、ろ過前後の差圧が 0 . 1 M P a とした。

続いて、工程 2 の懸濁液 B をろ過して p 型多孔質 A l N 層を 1  $\mu$  m コーティングした。ろ過条件は、共に、ろ過前後の差圧を 0 . 1 M P a とした。

【 0 0 5 1 】

（ 4 ） 工 程 4

A l N 層表面にメッシュ状 A u をスパッタリング法でコーティングして電極とした。

< デバイス評価 >

（ 1 ） エレクトロルミネッセンス性の評価

作製したデバイスに電流注入してエレクトロルミネッセンス測定を行った。電流注入は、電圧 1 5 0 V の直流を印加して行った。

図 7 に測定結果を示す。2 3 5 ~ 3 2 5 n m に亘るブロードな発光が確認された。

【 0 0 5 2 】

（ 2 ） 有害物除去性能の評価

図 2 に示す装置を用いて、大腸菌（平均粒径 0 . 5  $\mu$  m）を容積 1 0 リットルの空気ボンベ中に噴霧し、濃度 1 5 0 p p m のガスとした。電圧を印加しながら、あるいは印加なしで、試料の半導体層側からガスを供給して 2 h r 循環濾過した。2 h r 後のタンク中の大腸菌濃度を測定した。

2 h r 後の大腸菌濃度はゼロとなり完全に殺菌されていた。これは、多孔質半導体層を大腸菌が透過する際、紫外線で直接殺菌されたためと考えられる。

一方、電圧を印加しないで循環濾過した場合は、2 h r 後の大腸菌濃度は 1 5 0 p p m と変わらなかった。

【 0 0 5 3 】

## 【発明の効果】

本発明品は、多孔質構造のワイドバンドギャップ半導体からなり、電圧印加等により、紫外線を発光させることができると共に、気体や液体中に存在する特定サイズの粒子を選択的に捕集する機能も兼ね備えている。

## 【0054】

本発明品をフィルターとして用いると、有機物や細菌、ウイルス等をフィルター表面または内部で捕捉し、あるいはフィルター内部を透過させながら、捕捉または透過したこれらの粒子に対して、極めて近距離で紫外線を照射することができ、その結果、分解・殺菌することができる極めてコンパクトサイズのフィルターとなる。

## 【0055】

本発明品は、大気中の汚染物質となる $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{CO}$ ガス、ディーゼルパティキュレート、花粉、埃、ダニ等の分解除去、下水中に含まれる有機化合物の分解除去、一般の細菌、ウイルス等の殺菌光源、化学プラントで発生する有害ガスの分解、臭い成分の分解、照明用の紫外線光源、光触媒の光源、超純水製造装置における殺菌光源等、様々な分野に応用できる。

## 【0056】

また、製品種としては、上記分野のあらゆるフィルターに展開でき、自動車排ガス処理用ハニカム材、空気清浄機用フィルター、下水濾過フィルター、各種浄水器、防虫剤などにも応用可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の多孔質半導体発光デバイスの構造の概略及び使用形態を示す図である。

## 【図2】

本発明の多孔質半導体発光デバイスを用いて流体を処理する場合の使用形態を示す図である。

## 【図3】

GaNを半導体材料として用いて多孔質半導体膜を製造する場合の製造工程を

示す図である。

【図 4】

G a N を半導体材料として用いて p n 接合を有する多孔質半導体膜を製造する場合の製造工程を示す図である。

【図 5】

本発明の多孔質半導体発光デバイスの発光のスペクトルを示す図である。

【図 6】

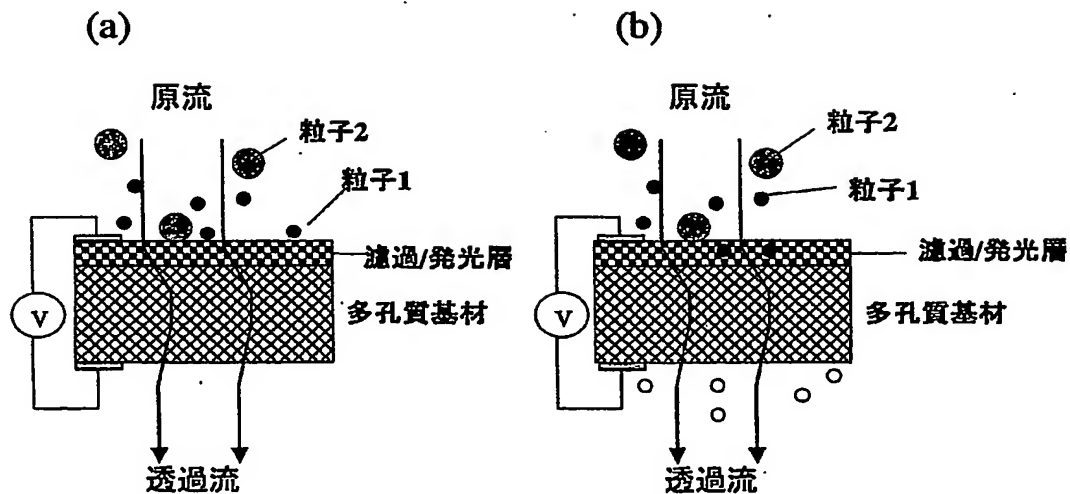
本発明の p n 接合を有する多孔質半導体発光デバイスの発光スペクトルを示す図である。

【図 7】

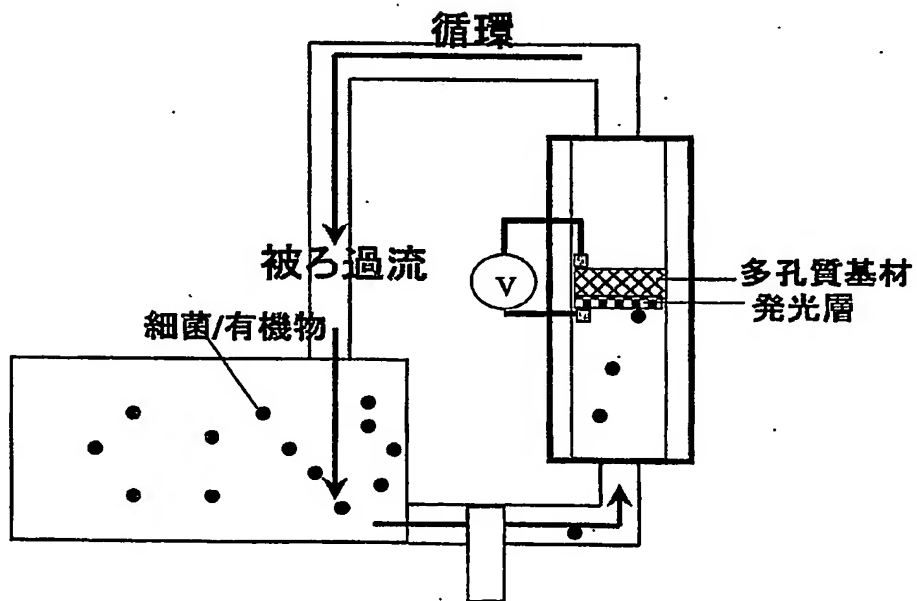
本発明の多孔質半導体発光デバイスの発光のスペクトルを示す図である。

【書類名】 図面

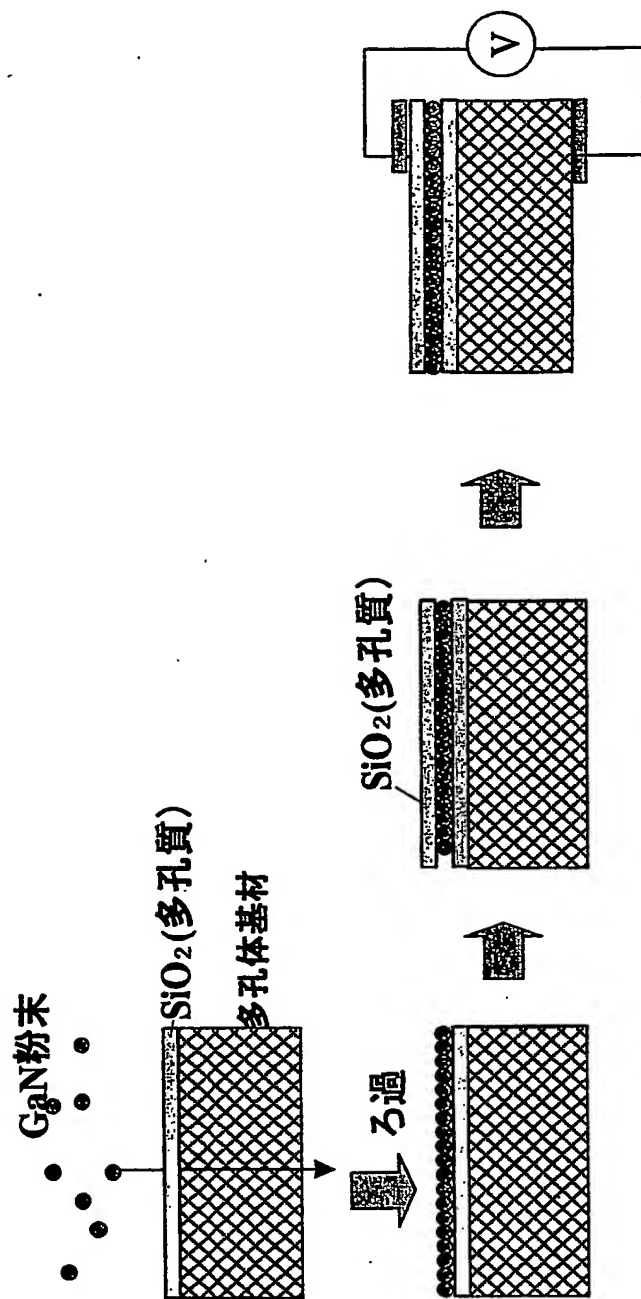
【図1】



【図2】

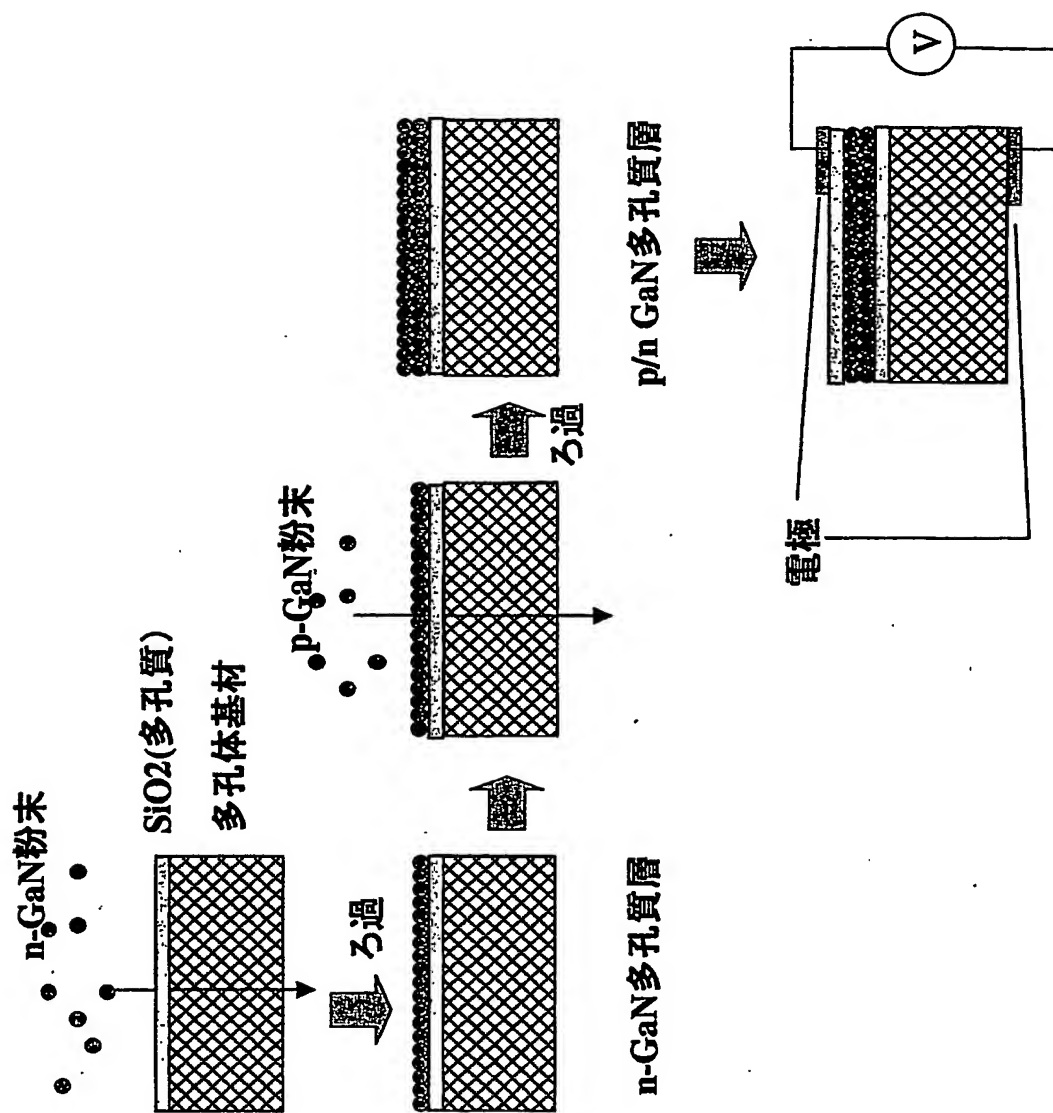


【図 3】

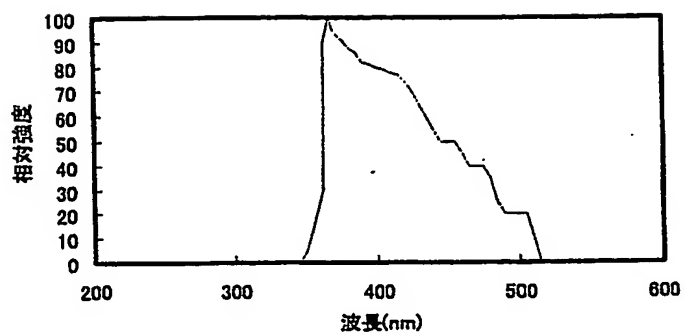




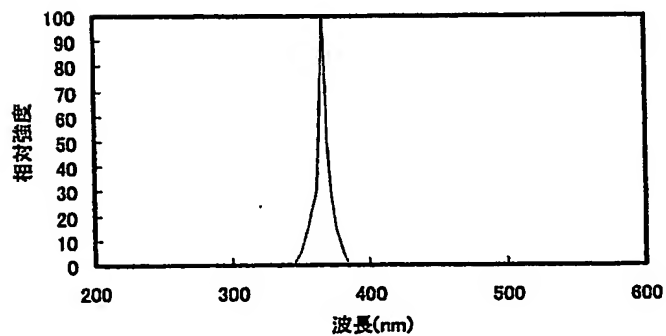
【図 4】



【図 5】

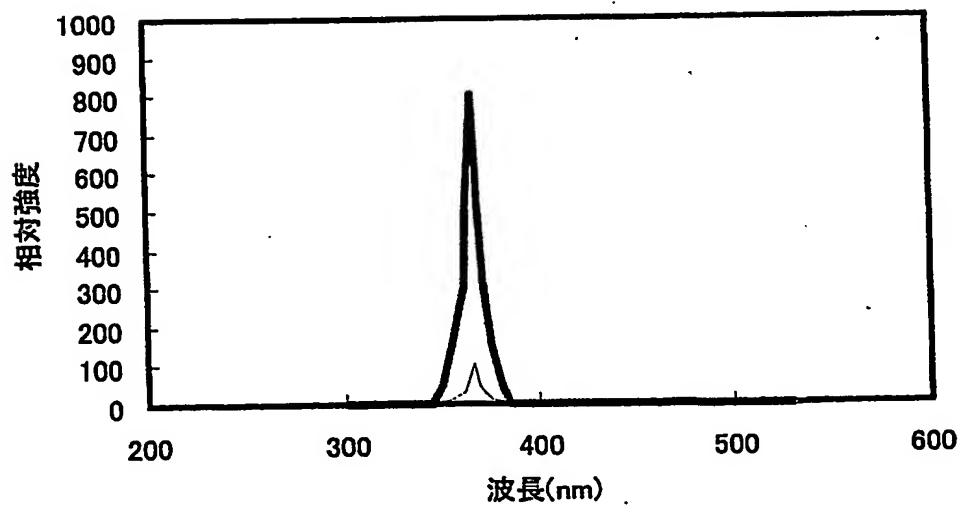


(a)

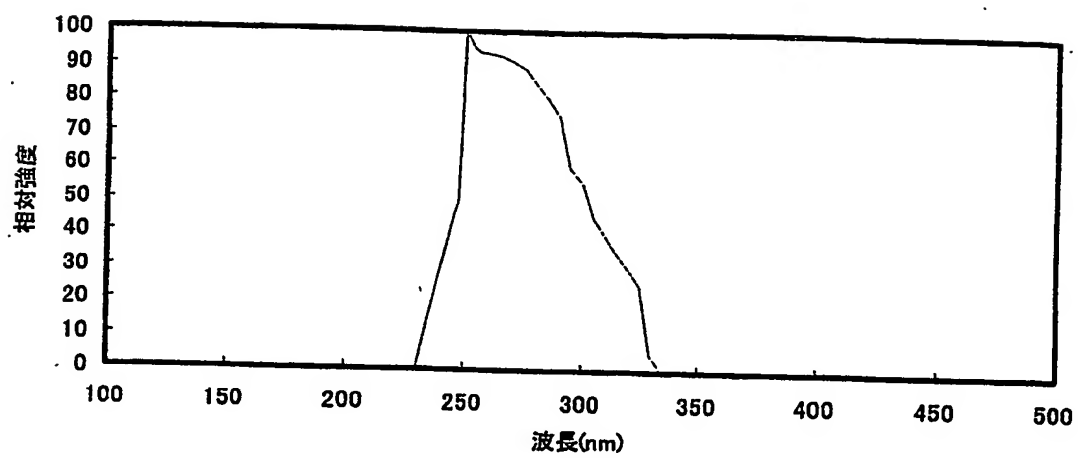


(b)

【図 6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 殺菌や有機物分解を極めて効率よく行うことができる濾過フィルターを提供する。特に発光効率が大きい多孔質半導体を用いた濾過フィルターを提供する。

【解決手段】 連通孔を有する多孔質基材と該多孔質基材の表面に形成された多孔質半導体発光層とを備えた多孔質半導体発光デバイスを、該多孔質半導体発光層をエレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンスまたはフォトルミネッセンスによる発光機能を有する半導体粒子の懸濁液を多孔質基材をろ過材としてろ過して、多孔質基材表面に半導体粒子の堆積層を形成することによって製造する。また、p型半導体粒子の堆積層とn型半導体粒子の堆積層とを形成して、これらがpn接合を形成するようにしてもよい。

【選択図】 図3

特 2002-321351

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-321351
受付番号	50201668450
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年11月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月 5日
-------	-------------

次頁無

特 2002-321351

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002130]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
氏 名	住友電気工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**